

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **04162357 A**

(43) Date of publication of application: **05 . 06 . 92**

(51) Int. Cl

**H01M 4/62**  
**H01M 4/58**

(21) Application number: **02287073**

(71) Applicant: **ASAHI CHEM IND CO LTD**

(22) Date of filing: **26 . 10 . 90**

(72) Inventor: **YOMO MASAHIKO**

**(54) NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY**

**(57) Abstract:**

**PURPOSE:** To increase a proportion of active material in a positive electrode plied agent without worsening battery performance by using a specific compound metal oxide as a positive electrode active material, and adding two kinds of carbons of different means grain size as a conductive agent to specify a sum of two kinds of additive amounts.

**CONSTITUTION:** A compound metal oxide, shown by an expression  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{N}_z\text{O}_2$  with a mean grain size of  $1\mu$  or more and less than  $10\mu$ , is used as a positive electrode active material, and at one kind or more respectively of

two kinds of carbons of  $0.1$  to  $10\mu$  means grain size and  $0.01$  to  $0.08\mu$  mean grain size is added as a conductive auxiliary agent. In the expression, M shows at least one kind of transition metals, N shows at least one kind of non-transition metals, and x to z show a number of each  $0.05 \leq x \leq 1.10$ ,  $0.85 \leq y \leq 1.00$ ,  $0 \leq z \leq 0.10$ . A sum of additive amounts of two kinds of carbons of this positive electrode plied agent is set to less than  $6.5$  pts.wt. and  $2$  pts.wt. or more relating to  $100$  pts.wt. the positive active material. In this way, battery performance is not decreased, and further density in the positive electrode plied agent can be increased.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

## ⑫ 公開特許公報 (A) 平4-162357

⑬ Int. Cl. \*

H 01 M 4/62  
4/58識別記号 Z  
府内整理番号 8222-4K  
8222-4K

⑭ 公開 平成4年(1992)6月5日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全8頁)

⑮ 発明の名称 非水系二次電池

⑯ 特願 平2-287073

⑰ 出願 平2(1990)10月26日

⑱ 発明者 四方 雅彦 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内

⑲ 出願人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

## 明細書

## 1. 発明の名称

非水系二次電池

## 2. 特許請求の範囲

正極活性物質として、平均粒子径が1μ以上、10μ未満の下記一般式(1)で示される複合金属酸化物を用い、導電補助剤として、(A) 平均粒子径0.1~10μ及び、(B) 平均粒子径0.01~0.08μの2種のカーボン、それぞれを少なくとも1種以上添加した正極合剤において、(A)+(B) 2種の添加量の合計が正極活性物質100重量部に対して6.5重量部未満、2重量部以上であることを特徴とする正極合剤を用いた非水系二次電池。

(1):  $LixNyMzO$  (Mは遷移金属の少なくとも一種を表わし、Nは非遷移金属の少なくとも一種を表わし、x, y, zは各々0.05≤x≤1.10, 0.85≤y≤1.00, 0≤z≤0.10の数である。)

(以下余白)

## 3. 発明の詳細な説明

## (産業上の利用分野)

本発明は新規な二次電池、更には小型、軽量二次電池に関する。

## (従来の技術)

近年、電子機器の小型化、軽量化は目覚ましく、それに伴い電源となる電池に対しても小型軽量化の要望が非常に大きい。一次電池の分野では既にリチウム電池等の小型軽量電池が実用化されているが、これらは一次電池であるが故に繰り返し使用できず、その用途分野は限られたものであった。一方、二次電池の分野では従来より鉛電池、ニッケルーカドミ電池が用いられてきたが両者共、小型軽量化という点で大きな問題点を有している。かかる観点から、非水系二次電池が非常に注目されてきている。これらの中には、従来のニッケルーカドミ電池、鉛電池などと本質的に異なる反応形式である層状化合物のインターラーション又はFーピング現象を利用した新しい群の電極活性物質を用いたものがあり、かかる新しい電極物

質は、その充電、放電における電気化学的反応において、複雑な化学反応を起こさないことから、優れた充放電サイクル性を有している。例として、特開昭55-13613号公報、開昭62-90863号公報、特開昭63-299056号公報等で開示されているリチウムと遷移金属、更に要すれば、非遷移金属等からなる複合酸化物を正極活性物質とする非水系二次電池がある。これら非水系二次電池は、3V以上の高起電力が得られ極めてエネルギー密度が高く次世代の高性能二次電池として大いに期待されている。更にかかる複合酸化物を正極として用いた場合の特徴としてリチウム複合酸化物そのものが既にリチウムをイオンとして含有しており、負極活性物質として必ずしも金属リチウムを用いなくても電池系を形成し得るという特徴をも有しており、安全性の面でも優れた電池としても期待されている。

#### 〔発明が解決しようとする課題〕

このようにリチウムと遷移金属、更に要すれば非遷移金属との複合酸化物を正極に用いた電池は

すぐれた特性を有する可能性のある非水系二次電池と言える。

しかしながら、これら非水系二次電池の正極において、実用性能的には導電補助剤を正極活性物質100重量部に対して6.5~30重量部添加する必要があり、同一体積の電池の容量を向上させる一つの障壁となっている。

すなわち、この種の複合酸化物は、他の正極活性物質と同様にそれ自身の導電性が十分でないため、導電補助剤なしで使用した場合、利用率、過電圧特性、サイクル性等が著しく悪化する。従って、導電補助剤の添加が必須となる。一方、かかる導電補助剤の添加により、体積当たりの電池容量は著しく低下する。特に、通常用いられるグラファイト、アセチレンブラック等のカーボンは、真密度、みかけ密度共に活性物質に比べて小さく、電池容量を大きくするためには、かかる導電補助剤の添加量は極力少なくすることが重要である。本発明の活性物質を用いた場合、活性物質100重量部に対し、導電補助剤6~7重量部を境にして、電

- 3 -

- 4 -

池容量が著しく変化する。従って、電池容量の大きな電池を得る為には、かかる導電補助剤の添加量は6~7重量部以下とすることが必要であった。又、従来技術では、導電補助剤を減少させた場合、活性物質粒子を大粒径化し、正極活性物質密度を上げれば安定した充電が可能であるが、この状態では、イオンの溶剂中拡散抵抗が増大し、過電圧特性、出力特性等に悪影響を及ぼす。

本発明は、前述の複合酸化物正極における添加導電補助剤量の問題を解決し、電池性能、特にサイクル性、利用率、過電圧特性を悪化させることなく、同時に正極活性物質中の活性物質割合を増加せしめた正極を提供する為になされたものである。  
〔課題を解決するための手段〕

上記問題点を解決するために、本発明は、正極活性物質として、平均粒子径が1μ以上、10μ未満の下記一般式(1)で示される複合酸化物を用い、導電補助剤として、(A) 平均粒子径 0.1~10μ及び、(B) 平均粒子径 0.01~0.08μの2種のカーボン、それぞれを少なくとも1種以上添加し

た正極活性物質において、(A)、(B) 2種の添加量の合計が正極活性物質100重量部に対して6.5重量部未満、2重量部以上であることを特徴とする正極活性物質を用いた非水系二次電池。

(1):  $LixNyMzO$ : (Mは遷移金属の少なくとも一種を表わし、Nは非遷移金属の少なくとも一種を表わし、x, y, zは各々  $0.05 \leq x \leq 1.10$ ,  $0.85 \leq y \leq 1.00$ ,  $0 \leq z \leq 0.10$  の数である。)

を提供せんとするものである。

導電補助剤(A)と(B)の合計の添加量は、単位活性物質量に対し多ければ多いほど、電池性能を安定させるが、正極活性物質中の活性物質割合が減少してしまい、電池としての容量向上が困難となる。

従来技術では、実用性能上、正極活性物質100重量部に対して導電補助剤6.5重量部以上を必要としており、さらに少ない添加割合とすることは困難であった。

すなわち、いずれかのカーボン単味の系では、活性物質粒子間に導電剤を割り込ませ、活性物質表面

- 5 -

- 6 -

~数十個を相互に、かつ複雑に電気的に接触させしめるミクロな集電ネットワークと、さらに、これらミクロなネットワーク群を相互に接触させ、かつ、電池の電極端子へ電気的な接続を可能ならしめるマクロな集電ネットワークを同時に形成させるには、少なくとも正極活物質 100に対して 6.5重量部以上が必要であった。

そこで、本発明者は、前述のミクロな集電ネットワークに必要な導電補助剤として、平均粒子径 0.01~0.08 μ のカーボンを、さらに、マクロな集電ネットワークに必要な導電補助剤として平均粒子径 0.1~10 μ のカーボンを用いることにより、導電補助剤の添加率の合計を正極活物質 100重量部に対して 6.5重量部未満とすることを可能とした。

ここで、さらに、本発明者は、この効果が、正極活物質の平均粒子径が 1~10 μ、好ましくは 2~5 μ の場合に、より効果的に発揮することを見出した。すなわち、活物質の平均粒子径が 1 μ 未満の場合、ミクロな集電ネットワークを十分に形

成せしめるには、混合系といえども 10重量部程度添加しなければ優れた電池性能を発揮しない。又、活物質の平均粒子径が 10 μ 以上の場合は、単味でも 6.5重量部未満とできるが、正極活物質自体の固相内抵抗分が過電圧特性、出力特性、利用率等に悪影響を与える、好ましくない。一方、平均粒子径 1~10 μ さらには 2~5 μ の正極活物質の場合では、本発明の導電補助剤添加条件で添加量を 6.5重量部未満としても、電池性能を低下させず、かつ、正極合剤中の活物質の密度を高くすることが可能である。ただし、2重量部未満では前述の集電ネットワークの形成が困難となり、電池性能が著しく悪化する。

本発明の導電補助剤 (A) は、平均粒子径 0.1~10 μ のカーボンであれば特に限定されるものではないが、中でもグラファイトが好ましい。導電補助剤 (B) は、平均粒子径 0.01~0.08 μ のカーボンであって、例えばアセチレンブラック、サーマルブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック等のカーボンブラックが好ましく、中でも、

- 7 -

- 8 -

高度なストラクチャーを有するファーネスブラック、さらにはアセチレンブラックが好ましい。又、(A)/(B) は、(A) あるいは (B) が単味となる条件であれば効果を発揮するが、好ましくは 25/75~75/25 であり、さらに好ましくは 40/60~60/40 である。

さらに、(A)、(B) は添加に際して、それぞれ 1 種のカーボンに限定する必要はなく、活物質粒子との対応により、複数の平均粒子径の異ったカーボンを効果的に組み合わせ、使用することができる。

複合金属酸化物を活物質とする本発明の新規な導電剤添加割合を有した正極合剤は、導電補助剤高率添加系正極合剤の場合と同等の電池性能、即ち、優れたサイクル性、利用率、過電圧特性を有し、特に非水系二次電池の正極として用いた場合に優れた性能を発揮する。

次に本発明の正極合剤を用いた二次電池について述べる。

本発明で正極活物質として用いる一般式

$LixMyNzO_2$  で示されるリチウム複合金属酸化物において、M は遷移金属の少なくとも一種を表わし、N は非遷移金属の少くとも一種を表わす。M は特に限定されるものではないがその一例を示せば、Co、Ni、Fe、Mn、V、Mo 等が挙げられ、同じく N も特に限定されるものではないが Al、In、Sn 等が挙げられる。その具体的な例を Li イオンを含有した状態、即ち放電状態での化学式で示せば  
 $LiCo_{0.2}O_2$ 、 $LiNi_{0.2}O_2$ 、 $LiCo_{0.2+x}S_{0.8-x}O_2$ 、  
 $LiCo_{0.2+x}Al_{0.8-x}O_2$ 、 $LiCo_{0.2+x}In_{0.8-x}O_2$ 、  
 $LiCo_{0.2+x}Ni_{0.8-x}O_2$ 、 $LiCo_{0.2+x}Fe_{0.8-x}O_2$ 、  
 $LiCo_{0.2+x}Ni_{0.8-x}Sn_{0.8-x}O_2$ 、  
 $LiCo_{0.2+x}Fe_{0.8-x}Sn_{0.8-x}O_2$ 、 $LiCo_{0.2+x}Mn_{0.8-x}O_2$ 、  
 $LiCo_{0.2+x}V_{0.8-x}O_2$ 、 $LiCo_{0.2+x}Mn_{0.8-x}O_2$  等が挙げられる。

又、x の値は充電状態、放電状態により変動し、その範囲は 0.05 ≤ x ≤ 1.10 である。即ち、充電によりリチウムイオンのデインターカレーショーンが起こり、x の値は小さくなり、完全充電状態においては x の値は 0.05 に達する。又、放電によりリ

- 9 -

- 10 -

チウムイオンのインターラーチングが起こり  $\chi$  の値は大きくなり、完全放電状態においては  $\chi$  の値は 1.10 に達する。

又、 $\gamma$  の値は二種以上の遷移金属を用いる場合にはその合計値を示すものであり、 $\gamma$  の値は充電、放電により変動せず、0.85 ≤  $\gamma$  ≤ 1.00 の範囲である。 $\gamma$  の値が 0.85 未満及び 1.00 を越す場合にはサイクル性の低下、過電圧の増大等の現象が発生し二次電池用活性物質として充分な性能が得られず好ましくない。

又、 $z$  の値は 0 ≤  $z$  ≤ 0.10 の範囲であり、 $z$  の値が 0.10 を越す場合には二次電池用活性物質としての基本特性が損われ好ましくない。

かかる  $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_z\text{O}_d$  は特開昭 62-90863 号公報等にあるような公知の方法により得ることができる。すなわち、Li, Mn, Ni 各々の金属の酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、有機酸塩等を混合せしめた後、空気中又は酸素雰囲気下において 600~950℃、好ましくは 700~900℃ の温度範囲で焼成することにより得られる。

本発明の二次電池用正極合剤を用いる場合、該合剤をシート状等、任意の形状に成形して用いることができる。

成形方法としては、活動質をテフロン粉末、ポリエチレン粉末等の粉末状バインダーと共に混合し圧縮成形する方法が一般的である。

更に、別法として溶媒に溶解及び/又は分散した有機高分子化合物をバインダーとして電極活性物質を成形する方法が挙げられる。

負極としては特に限定されないが、金属 Li、又はその合金負極、 $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Li}_x\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2$  等の金属酸化物系負極、ポリアセチレン、ポリマー・フェニレン等の導電性高分子負極、気相成長法炭素繊維、ピッチ系カーボン、ポリアクリロニトリル系炭素繊維等の炭素質材料負極等が挙げられる。

本発明の非水系二次電池を組立てる場合の基本構成要素として、前記本発明の正極及び前記負極を用いた電極、更にはセパレーター、非水電解液が挙げられる。セパレーターとしては特に限定さ

- 11 -

- 12 -

れないが、織布、不織布、ガラス織布、合成樹脂微多孔膜等が挙げられるが、前述の如く、複数、大面积電極を用いる場合には、例えば特開昭 58-59072 号に開示される合成樹脂微多孔膜、特にポリオレフィン系微多孔膜が、厚み、強度、耐抵抗の面で好ましい。

非水電解液の電解質としては特に限定されないが、一例を示せば、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{NaClO}_4$ 、 $\text{NaBF}_4$ 、 $\text{NaI}$ 、 $(n\text{-Bu})_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-$ 、 $(n\text{-Bu})_4\text{N}^+\text{BF}_4^-$ 、 $\text{KPP}$  等が挙げられる。又、用いられる電解液の有機溶媒としては、例えばエーテル類、ケトン類、ラクトン類、ニトリル類、アミン類、アミド類、硫黄化合物、塩素化炭化水素類、エステル類、カーボネート類、ニトロ化合物、リン酸エステル系化合物、スルホラン系化合物等を用いることができるが、これらのうちでもエーテル類、ケトン類、ニトリル類、塩素化炭化水素類、カーボネート類、スルホラン系化合物が好ましい。更に好ましくは環状カーボネート類である。

これらの代表例としては、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、アノソール、モノグライム、アセトニトリル、アロビオニトリル、4-メチル-2-ベンタノン、ブチロニトリル、バレロニトリル、ベンゾニトリル、1,2-ジクロロエタン、アープチロラクトン、ジメトキシエタン、メチルフォルメイト、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルチオホルムアミド、スルホラン、3-メチルスルホラン、リン酸、トリメチル、リン酸トリエチルおよびこれらの混合溶媒等をあげることができるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

更に要すれば、集電体、端子、絶縁板等の部品を用いて電池が構成される。又、電池の構造としては、特に限定されるものではないが、正極、負極、更に要すればセパレーターを単層又は複層としたペーパー型電池、積層型電池、又は正極、負極、更に要すればセパレーターをロール状に巻い

- 13 -

- 14 -

た円筒状電池等の形態が一例として挙げられる。

【発明の効果】

本発明の電池は小型軽量であり、特にサイクル性、自己放電特性に優れ、小型電子機器用、電気自動車用、電力貯蔵用等の電源として極めて有用である。

【実施例】

平均粒子系の測定方法は、いわゆる電子顕微鏡法によった。すなわち、無作為に選んだ、少なくとも 100 粒子以上を含む電子顕微鏡視野内における全粒子の 50% 個数以上の無作為に選んだ粒子の算術平均値をその視野の平均径とし、さらに、少なくとも 3 視野以上測定した、この値の平均を、その粉体の平均粒子径とした。尚、個々の粒子径は、その粒子の最長径と最短径の平均値である。

以下、実施例、比較例により本発明を更に詳しく説明する。

実施例 1

炭酸リチウム 1.05 モル、酸化コバルト 1.90 モル、酸化第 2 スズ 0.084 モルを混和し、650°C で 5 時間

間仮焼した後、空気中で 850°C、12 時間焼成したところ、 $\text{Li}_{1-x}\text{Co}_{1-y}\text{Sn}_{z-y}\text{O}_2$  の組成を有する複合金属酸化物を得た。この複合金属酸化物をボールミルで平均 3  $\mu\text{m}$  に粉碎した後、複合金属酸化物 100 重量部に対し、ポリアクリロニトリルのジメチルホルムアミド溶液（濃度 2 wt%）100 重量部と、電着助剤として、平均粒子径約 3  $\mu\text{m}$  のグラファイト 2.5 重量部、平均粒子径約 0.04  $\mu\text{m}$  のアセチレンブラック 2.5 重量部とを混合した後、15  $\mu\text{m}$  のアルミ箔 1  $\text{cm} \times 5 \text{ cm}$  の片面に 80  $\mu\text{m}$  の膜厚に塗布した。

この試験片を正極に、負極としてリチウム金属を、又電解液として 1.0M-LiClO<sub>4</sub>-プロピレンカーボネート溶液を用い、第 1 図に示す電池を組み立てた。

25mA の定電流（電流密度 5 mA/cm<sup>2</sup>）で 30 分間、充電を行った後、同じく 25mA の定電流で 3.8V まで放電を行った。この時の充電終止電圧及び開放端子電圧及び過電圧は、それぞれ、4.20V、4.15V、0.05V であった。

- 15 -

- 16 -

この後、同じ充電放電条件でサイクルテストを行い、各サイクルにおける開放端子電圧及び過電圧は第 1 表に示す通りであり、殆んど変化していなかった。

第 1 表

サイクル数	開放端子電圧	過電圧
1	4.15	0.05
100	4.16	0.06
200	4.16	0.06
300	4.17	0.07

実施例 2～7、比較例 1～5

実施例 1において、平均 3  $\mu\text{m}$  に粉碎した複合金属酸化物に添加する平均粒子径約 3  $\mu\text{m}$  のグラファイト、アセチレンブラックの添加量を第 2 表に示す添加量に変えた以外は同様の操作を行ない、種々の正極試験片を得た。

(以下余白)

第 2 表

	グラファイト (重量部)	アセチレンブラック (重量部)
実施例 2	1.0	4.0
実施例 3	1.5	2.5
実施例 4	3.0	2.0
実施例 5	4.0	1.0
実施例 6	1.0	1.0
実施例 7	3.75	2.5
比較例 1	5.0	0
比較例 2	0	5.0
比較例 3	2.0	0
比較例 4	7.5	2.5
比較例 5	0.5	0.5

この正極試験片を実施例 1 と同様の電池を組み立て評価を行なった。1 サイクルめと 100 サイクルめの開放端子電圧及び過電圧を第 3 表に示す。

(以下余白)

- 17 -

- 18 -

第 3 表

	1 サイクル		100 サイクル	
	開放端子電圧(V)	過電圧(V)	開放端子電圧(V)	過電圧(V)
実施例 2	4.16	0.07	4.18	0.09
実施例 3	4.15	0.05	4.17	0.07
実施例 4	4.15	0.05	4.16	0.06
実施例 5	4.17	0.07	4.18	0.09
実施例 6	4.19	0.09	4.22	0.12
実施例 7	4.15	0.05	4.16	0.06
比較例 1	4.22	0.12	4.35	0.39
比較例 2	4.25	0.15	4.39	0.35
比較例 3	4.35	0.05	4.16	0.06
比較例 4	4.15	0.05	4.16	0.06
比較例 5	4.30	0.20	4.45	0.39

実施例 1, 3, 4, 7において、比較例 3, 4と同等の効果が見出せた。

実施例 8～10、比較例 6, 7

実施例 1, 3, 4、比較例 1, 2において、複合金属酸化物の粉体平均粒径を約 7  $\mu$  に変えた以外は同様の操作を行ない電池評価を行ったところ、1 サイクルと 100 サイクルの過電圧は第 4 表に示すとおりであり、粉体平均粒径約 3  $\mu$  の場合と大差なかった。

(以下余白)

- 19 -

- 20 -

第 4 表

	グラファイト (重量部)	アセチレン ブラック (重量部)	過電圧(V)	
			1 サイクル	100 サイクル
実施例 8	2.5	2.5	0.05	0.06
実施例 9	1.5	2.5	0.05	0.07
実施例 10	3.0	2.0	0.06	0.07
比較例 6	5.0	0	0.11	0.29
比較例 7	0	5.0	0.15	0.35

実施例 11～13

実施例 1において、導電補助剤添加条件を第 5 表に示すとおりに変えた以外は同様の操作を行ない、電池評価を行ったところ、実施例 1 の結果と殆んど変わらなかった。1 サイクルと 100 サイクルの過電圧を合わせて第 5 表に示す。

(以下余白)

- 21 -

- 22 -

実験番号	導電補助剤添加条件 (電極部)	過電圧 (V)	
		1サイクル	100サイクル
実験例 11	平均粒子径3 μのグラファイト + ファーネスブラシク 2.5	0.05	0.06
実験例 12	平均粒子径0.04μのグラファイト + アセチレングラッシュ 1.5	0.06	0.07
実験例 13	平均粒子径7 μのグラファイト + アセチレングラッシュ 2.5	0.05	0.07

- 23 -

- 24 -

第 6 表

	複合酸化物粉砕平均粒径 (μ)	過電圧 (V)	
		1サイクル	100サイクル
比較例 8	0.5	0.12	0.20
実験例 14	1.5	0.06	0.08
実験例 15	1.0	0.07	0.09
比較例 9	1.4	0.12	0.15

## 比較例 10, 11

比較例 8において、第 7 表に示す導電補助剤添加条件に変えた以外は同様の操作を行ない、電池評価を行ったところ、実験例 1 と大差ない結果となり、複合金属酸化物の粉砕平均粒径が小さい場合、導電補助剤を多量に添加する必要が明らかである。1サイクルと 100サイクルの過電圧を合わせて第 7 表に示す。

(以下余白)

- 25 -

- 26 -

電解液添加条件 (重量部)	過電圧(V)	
	1サイクル	100サイクル
平均粒子径3μのグラファイト +アセチレンプラック	0.05 2.5	0.07 0.05
平均粒子径3μのグラファイト	2.0	0.07

表 7

## 比較例 12

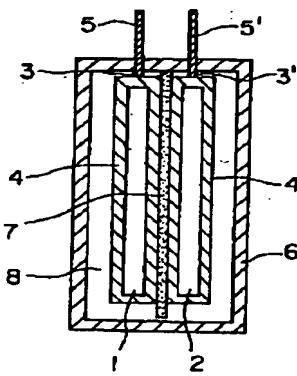
比較例9の電解液添加条件を平均粒子径3μのグラファイト20重量部のみに変えた以外、同様の操作を行ない電池評価を行なったところ、1サイクル、100サイクルの過電圧がそれぞれ0.11V、0.14Vであり、比較例9の結果と殆んど同じであった。複合金属酸化物の平均粒径が大きい場合、導電剤を多量に添加しても過電圧の改善がみられない。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の二次電池の構成例の断面図である。第1図において、1は正極、2は負極、3、3'は集電極、4、4'はSUSネット、5、5'は外部電極端子、6は電池ケース、7はセパレーター、8は電解液又は固体電解質である。

特許出願人 旭化成工業株式会社

第1図



- 1 --- 正極
- 2 --- 負極
- 3, 3' --- 集電極
- 4, 4' --- SUSネット
- 5, 5' --- 外部電極端子
- 6 --- 電池ケース
- 7 --- セパレーター
- 8 --- 電解液又は固体電解質